

?s pn=de 4193392  
S1 1 PN=DE 4193392  
?t sl/5

10/549900

JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

1/5/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009141454 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1992-268892/199232  
XRPX Acc No: N92-205660

**Manufacturing solar cell by selective epitaxial growth - forming  
large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer on  
small-grain-size-polycrystalline semiconductor layer, using latter as  
seed crystals**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )  
Inventor: NISHIDA S; YONEHARA T  
Number of Countries: 003 Number of Patents: 005  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9212542	A1	19920723	WO 91JP1745	A	19911220	199232 B
JP 4225282	A	19920814	JP 90413874	A	19901226	199239
DE 4193392	T	19921210	DE 4193392	A	19911220	199251
			WO 91JP1745	A	19911220	
US 5403771	A	19950404	US 92920497	A	19920928	199519
			US 94190584	A	19940202	
DE 4193392	C2	20030508	DE 4193392	A	19911220	200333
			WO 91JP1745	A	19911220	

Priority Applications (No Type Date): JP 90413874 A 19901226

Cited Patents: 01Jnl.Ref; JP 48028173; JP 78019190

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9212542	A1	J	37	H01L-031/18	
Designated States (National): DE US					
JP 4225282	A		12	H01L-031/04	
DE 4193392	T		37	H01L-031/0392	Based on patent WO 9212542
US 5403771	A		19	H01L-021/20	Cont of application US 92920497
DE 4193392	C2			H01L-031/0392	Based on patent WO 9212542

Abstract (Basic): WO 9212542 A

A large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer is formed on a metallic base. The defect level density of the grain boundaries is lowered by forming a large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer on a small-grain-size-polycrystalline semiconductor layer, using the latter as seed crystals.

ADVANTAGE - Manufacturing efficiently high quality solar cell of low price.

Dwg.1/28

Title Terms: MANUFACTURE; SOLAR; CELL; SELECT; EPITAXIAL; GROWTH; FORMING;  
GRAIN; SIZE; POLYCRYSTALLINE; SEMICONDUCTOR; LAYER; GRAIN; SIZE;  
POLYCRYSTALLINE; SEMICONDUCTOR; LAYER; LATTER; SEED; CRYSTAL

Derwent Class: U11; U12; X15

International Patent Class (Main): H01L-021/20; H01L-031/0392; H01L-031/04;  
H01L-031/18

International Patent Class (Additional): H01L-021/205; H01L-021/3205;  
H01L-031/0368

File Segment: EPI

?



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Veröffentlichung**  
⑩ **DE 41 93 392 T 1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**H 01 L 31/0392**  
H 01 L 31/0368

der internationalen Anmeldung mit der  
⑧⑦ Veröffentlichungsnummer: WO 92/12542  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 int.Pat.ÜG)  
②① Deutsches Aktenzeichen: P 41 93 392.3  
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen: PCT/JP91/01745  
⑧⑧ PCT-Anmeldetag: 20. 12. 91  
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungstag: 23. 7. 92  
④③ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 10. 12. 92

DE 41 93 392 T 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.12.90 JP 2-413874

⑦① Anmelder:  
Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;  
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.; Grams,  
K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:  
Nishida, Shoji; Yonehara, Takao, Tokio/Tokyo, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle mittels eines Epitaxialwachstumsverfahrens

DE 41 93 392 T 1

4193392

- 1 -

Beschreibung

26. August 1992  
P 41 93 392.3  
DE 13014  
/ case FPO-290/DE

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, die eine Halbleiterschicht besitzt, welche Halbleiterkristalle von hoher Qualität mit einer großen Partikelgröße umfaßt. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle unter Verwendung eines Metallsubstrats und eines Anwachsens von Polykristallen mit einer großen Partikelgröße, um auf diesem Metallsubstrat ohne die Durchführung eines Überführungsschritts zu einem unabhängigen Substrat eine Halbleiterschicht auszubilden.

Solarzellen sind als Antriebsenergiequelle in verschiedenen Vorrichtungen verwendet worden. Für eine solche Solarzelle sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Die vorgeschlagenen Solarzellen besitzen in ihrer Struktur einen pn-Übergang oder einen pin-Übergang am aktiven Teil. Als das einen solchen Übergang bildende Halbleitermaterial wird im allgemeinen Einkristall-Silizium oder amorphes Silizium verwendet.

Was die unter Verwendung eines Einkristall-Siliziums erhaltenen Solarzellen betrifft, so weisen sie, obgleich sie als wünschenswert beurteilt werden, da ihr photoelektrischer Umwandlungswirkungsgrad hoch ist, jedoch Nachteile insofern auf, als ihre Produktionskosten relativ hoch sind und ihre Massenproduktion schwierig ist, da es mit äußersten Schwierigkeiten verbunden ist, diese mit einem großen Flächenbereich zu fertigen.

Andererseits ist für die unter Verwendung eines amorphen Siliziums erhaltenen Solarzellen, obgleich ihr photoelektrischer Umwandlungswirkungsgrad schlechter ist als derjenige, der unter Verwendung eines Einkristall-Siliziums erhalten-

4193392

- 2 -

nen Solarzellen, als Vorteile anzuführen, daß sie ohne Schwierigkeiten mit einem großen Flächenbereich gefertigt werden können, daß es möglich ist, sie in Massen zu produzieren, und daß ihre Produktionskosten deshalb niedrig sind.

In den letzten Jahren haben Solarzellen, die unter Verwendung eines Polykristall-Siliziums erhalten werden können, die Aufmerksamkeit auf sich im Hinblick darauf gezogen, daß sie einen hohen photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad, der demjenigen der Solarzelle aus dem Einkristall-Silizium gleichartig ist, erlangen können und daß sie mit verminderten Produktionskosten, die den Produktionskosten der Solarzelle aus amorphem Silizium gleichartig sind, erzeugt werden können. Es wurden nicht nur verschiedene Untersuchungen bezüglich solcher Polykristall-Solarzellen durchgeführt, sondern auch verschiedene Vorschläge für solche gemacht.

Als das Verfahren zur Erzeugung einer Solarzelle aus Polykristall-Silizium wurde vorgeschlagen, ein plattenförmiges Material zu verwenden, das durch Ausbilden eines Blocks oder Stücks aus Polykristall-Silizium und Schneiden des gebildeten Blocks in Scheiben erlangt wird. Hier ist jedoch eine Grenze für die Dicke des in diesem Fall erhaltenen plattenförmigen Materials gesetzt, die etwa im Minimum 0,3 mm beträgt, so daß es äußerst schwierig ist, das plattenförmige Material mit einer geringeren Dicke als 0,3 mm zu fertigen. Deswegen wird die resultierende Solarzelle aus Polykristall-Silizium unvermeidbar mit einem unerwünscht dicken aktiven Bereich, d.h. einer Halbleiterschicht, versehen sein, und sie ist mangelhaft in der Materialausnützung, unzureichend im photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad sowie von hohen Produktionskosten.

Im Hinblick auf die obigen Feststellungen wurden verschiedene Vorschläge gemacht, um eine polykristalline Silizium-

4193392

- 3 -

Dünnschicht mittels einer Dünnschicht-Fertigungstechnik, wie einem chemischen Abscheiden von Feststoffen aus der Gasphase, im folgenden als CVD-Verfahren bezeichnet, zu bilden. Jedoch treten bei jedem dieser Vorschläge Probleme insofern auf, als die resultierende Schicht in der Größenordnung von etwa  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  in der Kristallkorngröße ist und eine unter Verwendung einer solchen Schicht erhaltene Solarzelle im Vergleich zu einer Solarzelle, die mittels der oben genannten Schneidemethode von massivem Polykristall-Silizium erlangt wird, im Hinblick auf den photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad schlechter ist.

Um diese Probleme des CVD-Verfahrens zu lösen, ist eine abnormale Kristall- oder Kornwachstumstechnik vorgeschlagen worden, wobei Ionen einer Verunreinigung von P od. dgl. in eine mittels eines CVD-Verfahrens gebildete polykristalline Silizium-Dünnschicht implantiert werden, um die Silizium-Dünnschicht mit dieser Verunreinigung zu übersättigen, und das resultierende Produkt wird bei erhöhter Temperatur getempert, um dadurch die Größe des Kristallkorns etwa zehnmal gegenüber der Filmdicke zu vergrößern (siehe Yasuo Wada und Shigeru Nishimatsu "Journal of Electrochemical Society", Solid State Science and Technology, 125, 1499(1978)).

Obwohl die gemäß der vorgeschlagenen Technik ausgebildete Schicht zufriedenstellend in bezug auf die Kristallkorngröße ist, so ist sie von einer bemerkenswert hohen Verunreinigungskonzentration. Eine unter Verwendung dieser Schicht hergestellte Solarzelle ist problematisch insofern, als lichtinduzierte Träger häufig wiedervereinigt werden und als Ergebnis ein ausreichender Photostrom nicht geliefert wird.

4193392

- 4 -

Es wurde ein weiterer Versuch unternommen, um die Kristallkorngröße einer polykristallinen, mittels des CVD-Verfahrens gebildeten Silizium-Dünnschicht zu vergrößern, indem die Dünnschicht der Einstrahlung eines Laserstrahls ausgesetzt wird, um die Dünnschicht zu schmelzen, woran sich eine Rekristallisation anschließt. Dieser Versuch ist jedoch nicht praktisch verwendbar, da es schwierig ist, stabil eine Schicht von vorgeschriebener Qualität zu erhalten, und wenn eine gewünschte Schicht erhalten werden sollte, die resultierende Schicht unvermeidbar kostspielig wird.

Die obigen Umstände sind mehr oder weniger auf allen Seiten auch im Fall von Verbindungshalbleitern, wie GaAs, ZnSe usw., gegeben.

Die (ungeprüfte) JP-Patent-Veröffentlichung Sho 63-182872 offenbart nun ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein unterschiedliches Material an einer Fläche eines Substrats so angeordnet wird, daß dieses unterschiedliche Material eine Kristallkeimbildungsfläche bildet, daß dieses unterschiedliche Material eine Keimbildungsdichte hat, die ausreichend größer als diejenige des am Aufbau der Fläche des Substrats beteiligten Materials und ausreichend klein in einem Ausmaß ist, daß lediglich ein Kristallkern, der imstande ist, ein Einkristall zu erzeugen, nach einem Kristallwachstum gewachsen sein kann, daß ein Kristallkeim an dem unterschiedlichen Material mittels einer Ablagerung ausgebildet wird, daß an dem Kristallkeim als Unterlage ein Kristall zum Wachsen gebracht wird, um eine Halbleiterschicht eines ersten Leitfähigkeitstyps zu bilden, die im wesentlichen aus einem Einkristall an der genannten Fläche des Substrats besteht, und daß eine Halbleiterschicht eines zweiten Leitfähigkeitstyps, die aus einem Einkristall im wesentlichen besteht, an der genannten Einkristallschicht ausgebildet wird. Die-

se japanische Literaturstelle gibt an, daß gemäß diesem Verfahren es möglich ist, eine dünne Solarzelle mit einer großen Korngröße zu erhalten, die einen guten photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad bietet.

Bezüglich des in der obigen japanischen Lieteraturstelle beschriebenen Verfahrens gibt es jedoch ein Problem, daß, weil ein Metallmaterial als die Keimbildungsfläche verwendet wird, auf welcher die Bildung eines Kristallkeims hervorgerufen wird, und das Metallmaterial als eine Elektrode verwendet wird, die am Aufbau des Metallmaterials beteiligten Atome häufig in die erzeugte Halbleiterschicht diffundiert werden, um die Bildung einer Legierung mit Bestandteilen der die Halbleiterschicht bildenden Atome zu bewirken, was in einem Bruch der Verbindung oder des Übergangs resultiert. Selbst in dem Fall, da ein solcher Übergangsbruch nicht auftritt, erhebt sich ein anderes Problem, daß jene diffundierten Metallatome in hohem Ausmaß in die Kristalle oder die Kristallkorngrenzen eingebaut oder eingegliedert werden, um die Pegel, mit welchen lichtinduzierte Lichtträger eingefangen werden, zu erhöhen.

Neben dem obigen Verfahren offenbart die US-PS 4 816 420 ein Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, indem die Oberfläche eines Einkristall-Siliziumsubstrats mit einem Maskenbauteil, das einen Isolierfilm umfaßt, abgedeckt wird, seitlich überwachsene Silizium-Einkristalle, die ihre Grundlage auf dem Einkristall-Silizium haben, als Impfkristalle dienen und durch beabstandete Bereiche des Isolierfilms freigelegt werden, die überwachsenen Siliziumkristalle von dem Einkristall-Siliziumsubstrat entfernt werden und diese auf ein getrenntes oder eigenes Substrat übertragen werden.

4193392

- 6 -

Bezüglich dieses Verfahrens ist jedoch ein Nachteil insofern festzustellen, als es schwierig ist, die Produktion einer großflächigen Vorrichtung zu erzielen, weil als das Substrat ein Einkristall-Silizium verwendet wird. Insbesondere ist es, um gemäß diesem Verfahren eine großflächige Solarzellenplatte zu erzeugen, notwendig, eine Vielzahl von in der oben beschriebenen Weise gebildeten Siliziumkristallen herzustellen und diese Siliziumkristalle auf ein eigenes großflächiges Substrat zu übertragen, und deswegen werden diese Fertigungsprozesse kompliziert, so daß als Ergebnis die resultierende Solarzelle unvermeidbar kostspielig wird.

Es ist die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die erwähnten verschiedenen Probleme, die im Stand der Technik auftreten, zu beseitigen und ein Verfahren vorzuschlagen, das es möglich macht, leistungsfähig eine hochqualitative Polykristall-Solarzelle zu erzeugen, die gute Solarzellen-Leistungsdaten oder -Eigenschaften besitzt.

Ein Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Ausbildung eines hochqualitativen Halbleiterkristalls an einer Metallfläche, die imstande ist, als eine Elektrode zu dienen, ohne den Überführungsschritt zu einem eigenen Substrat durchzuführen, ermöglicht, so daß eine leistungsfähige Produktion einer Polykristall-Solarzelle mit guten Solarzellen-Leistungsdaten möglich wird.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist darin zu sehen, ein Verfahren aufzuzeigen, das ein leistungsfähiges Wachstum eines hochqualitativen Polykristall-Halbleiters von großer Kristallkorngröße unter Verwendung eines Metallsubstrats möglich macht, so daß eine effiziente Produktion einer Polykristall-Solarzelle von guten Solarzellen-Eigenschaften zu erlangen ist.



4193392

- 7 -

Ein noch weiteres Ziel dieser Erfindung besteht darin, ein Verfahren aufzuzeigen, das eine leistungsfähige Produktion einer Polykristall-Solarzelle von guten Solarzellen-Leistungsdaten ermöglicht, indem eine polykristalline Halbleiterschicht einer großen Kristallkorngröße auf einer Halbleiterschicht als ein Kristallkeim gebildet wird, während die Fehlstellen-Niveaudichte an den Korngrenzen herabgesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung wurde als Ergebnis von extensiven Untersuchungen der Erfinder vervollkommenet, um die oben erwähnten verschiedenen Probleme, die dem Stand der Technik anhaften, zu lösen und die genannten Ziele zu erreichen, und sie bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung einer Polykristall-Solarzelle, die gute Solarzellen-Leistungsdaten besitzt.

Das Verfahren zur Erzeugung einer Polykristall-Solarzelle gemäß der Erfindung umfaßt die folgenden Schritte:

- (a) Ablagern einer Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht auf einem Metalls substrat,
- (b) Einbauen einer Verunreinigung in die Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht, um diese mit der genannten Verunreinigung zu übersättigen,
- (c) Ausbilden einer Isolierschicht auf der Fläche der Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht,
- (d) Unterwerfen der Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht einem Tempern; um die Korngröße von Kristallen der Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht zu vergrößern, so daß eine Polykristall-Halbleiterschicht gebildet wird,
- (e) Erzeugen auf der Isolierschicht einer Vielzahl von beabstandeten Bereichen mit einer Größe, die kleiner ist als die mittlere Kristallkorngröße der Polykristall-Halbleiterschicht, um die Oberfläche der Polykristall-Halbleiterschicht durch die genannte Vielzahl der beabstandeten Bereiche hindurch freizulegen,

(f) Bewirken eines Kristallwachstums durch die beabstandeten Bereiche hindurch mittels der Dampfphasen-Kristallwachstumsmethode, um eine dreidimensionale Kristallüberwachung an der Isolierschicht hervorzurufen, so daß eine Vielzahl von Halbleiter-Einkristallen gebildet wird, die jeweils eine größere Kristallkorngröße als die mittlere Kristallkorngröße der Polykristall-Halbleiterschicht haben, und  
(g) Bilden einer Elektrode an der Vielzahl der Halbleiter-Einkristalle.

B

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 einen schematischen Querschnitt des Aufbaus einer Solarzelle des pin-Typs, die gemäß dem Verfahren dieser Erfindung erzeugt wurde;
- Fig. 2 und 3 schematische erläuternde Darstellungen des selektiven Kristallwachstums;
- Fig. 4 eine schematische Darstellung des Zustandes, in welchem Polykristall-Silizium einer großen Kristallkorngröße durch eine selektive Kristallwachstumsmethode gezüchtet wird, wobei ein abnormal gewachsenes Polykristall-Silizium als ein Kristallkeim verwendet wird;
- Fig. 5 und 6 jeweils schematische Darstellungen, die den Zustand zeigen, wobei Polykristall-Silizium einer großen Kristallkorngröße durch eine selektive Kristallwachstumsmethode gezüchtet und ein abnormal gewachsenes Polykristall-Silizium als ein Kristallkeim verwendet wird;
- Fig. 7 und 8 jeweils schematische erläuternde Darstellungen der selektiven Kristallwachstumsmethode;
- Fig. 9 und 10 jeweils schematische erläuternde Darstellungen eines weiteren Verfahrens gemäß der Erfindung, um winkelige oder eckige Einkristalle zu erzeugen;

- Fig. 11 und 12 jeweils schematische erläuternde Darstellungen des Prozesses, wonach winkelige Kristalle dreidimensional bei der selektiven Kristallwachstumsmethode gezüchtet werden;
- Fig. 13 eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Niederdruck-CVD-Vorrichtung, die im Fall des Umsetzens des Verfahrens zur Erzeugung einer Solarzelle gemäß der Erfindung in die Praxis verwendet wird;
- Fig. 14 ein Diagramm, das Änderungen in der Kristallkorngröße angibt, wenn die Anlaßtemperatur bei einem Tempern von mit einer Verunreinigung dotierten Polykristall-Siliziumschichten erhöht wird;
- Fig. 15 bis 21 schematische erläuternde Darstellungen der Produktionsschritte einer Solarzelle des pin-Typs gemäß der Erfindung;
- Fig. 22 bis 28 schematische erläuternde Darstellungen der Produktionsschritte einer Solarzelle des Typs mit Heteroübergang gemäß der vorliegenden Erfindung.

Das Verfahren zur Erzeugung einer Polykristall-Solarzelle gemäß dieser Erfindung umfaßt im einzelnen die folgenden drei technischen Vorgänge.

Technischer Vorgang 1: Dieser umfaßt, wie in den Fig. 2 und 3 gezeigt ist, das Einbauen einer Verunreinigung, wie z.B. P usw., in auf einem Metallsubstrat 201 abgelagertes polykristallines Silizium mittels einer Ionenimplantation oder einer Thermodiffusion, so daß das polykristalline Silizium mit den Verunreinigungsatomen übersättigt ist, das Unterwerfen des resultierenden Produkts einem Tempervorgang, um eine polykristalline Siliziumschicht zu bilden, die mit dem darunter liegenden Metall eine Ohmsche Kontaktschicht darstellt, und das Unterwerfen der Kristalle der polykristallinen Siliziumschicht unter ein abnormales Kristallkornwachstum, um dadurch eine erste Polykristall-Siliziumschicht zu bilden (in Fig. 2 ist keine Kristallkorngrenze gezeigt);

4193392

- 10 -

technischer Vorgang 2: dieser umfaßt, wie in den Fig. 4 - 6 gezeigt ist, das Ausbilden einer Isolierschicht 304, die z. B. eine Oxydschicht ( $\text{SiO}_2$ ) umfaßt, an der Fläche der ersten polykristallinen Siliziumschicht, die gemäß dem Obigen einem abnormalen Kristallkornwachstum unterworfen wurde, das regelmäßige Ausbilden eines winzigen Abstandsbereichs an der Isolierschicht 304, um die Oberflächenteile der ersten Polykristall-Siliziumschicht durch die winzigen Abstandsbereiche hindurch freizulegen, und das Ausbilden von Einkristall-Siliziumkeimen an der Fläche der Isolierschicht 304, die unfähig ist, als eine kristallkeimbildende Fläche zu dienen;

technischer Vorgang 3: dieser umfaßt das Ausbilden eines selektiven epitaxialen Wachstums und eines lateralen Kristallwachstums, soweit jeder der Kristallkeime betroffen ist, um Einkristalle einer regelmäßigen Kristallgröße zu bilden, so daß eine zweite Polykristall-Siliziumschicht mit einer Kristallkorngröße, die größer als diejenige der Kristallkörner ist, aus welchen die erste Polykristall-Siliziumschicht besteht, ausgestaltet wird.

Die obigen drei technischen Vorgänge werden später im einzelnen noch beschrieben werden.

Hier soll eine kurze Erläuterung des allgemeinen Prinzips der selektiven Epitaxialwachstumsmethode gegeben werden.

Die selektive epitaxiale Wachstumsmethode ist eine selektive Kristallwachstumsmethode, wie sie in den Fig. 7 und 8 gezeigt ist, wobei im Fall der Durchführung eines epitaxialen Wachstums mittels der Dampfphasenepitaxie diese unter den Bedingungen ausgeführt wird, unter welchen die Ausbildung eines Kristallkeims an der Oberfläche einer Isolierschicht nicht hervorgerufen wird, welche z.B. eine an einem Siliziumwafer 401 ausgebildete Oxydschicht umfaßt, so daß das epitaxiale Wachstum auf der Grundlage einer freigelegten Siliziumfläche

als einem Kristallkeim, der in den beabstandeten, an der Isolierschicht 402 erzeugten Bereichen 403 angeordnet ist, durchgeführt wird. Wenn die in den beabstandeten Bereich 403 eingebettete epitaxiale Schicht in ihrem Wachstum fortfährt, so wächst die Kristallschicht auch seitwärts längs der Fläche der Isolierschicht, während sie in ihrem Längswachstum fortfährt. Diese Situation wird im allgemeinen als epitaxiales seitliches Überwachsen bezeichnet. Das Verhältnis zwischen der longitudinalen Kristallwachstumsrate und der lateralen Kristallwachstumsrate sowie das Auftreten einer Facette oder Kristallfläche hängen in diesem Fall im allgemeinen von den Filmbildungsbedingungen und der Dicke der Isolierschicht ab.

Als Ergebnis von verschiedenen Versuchen sind die Urheber dieser Erfindung zu der Erkenntnis gelangt, daß ein erwünschtes Kristallwachstum dreidimensional mit im wesentlichen dem Wert 1 des Verhältnisses zwischen der longitudinalen Kristallwachstumsrate und der lateralen Kristallwachstumsrate an der Isolierschicht fortschreitet, wenn jeder der beabstandeten Bereiche zu einem winzigen Bereich einer Größe von 9  $\mu\text{m}$  oder darunter bezüglich seiner Kantenlänge gemacht wird, wobei einzelne Kristallflächen in Erscheinung treten und winkelige Einkristalle 404 gebildet werden (siehe Fig. 9 und 10).

Als Ergebnis von weiteren Versuchen haben die Erfinder eine andere Erkenntnis erlangt, daß nämlich winkelige Einkristalle in derselben Weise wie oben auch in dem Fall gebildet werden können, wenn ein Polykristall-Silizium anstelle des Siliziumwafers verwendet wird, solange dessen Kristallkorngröße (mittlere Kristallkorngröße) von einem bestimmten Größenswert oder darüber ist.

Die Urheber der vorliegenden Erfindung haben noch weitere Versuche durchgeführt, und als Ergebnis wurde gefunden, daß

es in dem Fall, da die Dicke der ersten polykristallinen Siliziumschicht, die an einem Metallsubstrat gebildet werden soll, selektiv bestimmt wird, möglich ist zu verhindern, daß Metallatome des Metallsubstrats Verunreinigungen in die zweite, auf der der ersten polykristallinen Siliziumschicht gewachsene Polykristall-Siliziumschicht einbringen; es wurde des weiteren gefunden, daß eine Silizid usw. enthaltende Zwischenschicht gleichzeitig während des Schritts des Durchführens eines abnormalen Wachstums mittels eines Temperns gebildet wird, um einen erwünschten Ohmschen Kontakt an der Grenzfläche zwischen dem Metallsubstrat sowie der ersten Polykristall-Siliziumschicht auszubilden; und es wurde gefunden, daß Atome einer in die erste Polykristall-Siliziumschicht in einer hohen Konzentration dotierten Verunreinigung wegen der zwischen die erste Polykristall-Siliziumschicht sowie die zweite Polykristall-Siliziumschicht eingesetzten Isolierschicht daran gehindert werden können, in die zweite Polykristall-Siliziumschicht, die wächst, zu diffundieren.

Die vorliegende Erfindung ist als Ergebnis von weiteren Untersuchungen auf der Grundlage der durch die Versuche erlangten Erkenntnisse perfektioniert worden.

Im folgenden werden die Versuche, die von den Erfindern durchgeführt wurden, beschrieben.

#### Versuch 1

(Selektives Kristallwachstum)

Wie in dem in Fig. 7 gezeigten Fall wurde an der Oberfläche eines Siliziumwafers 401 einer (100-)Richtung von 500  $\mu\text{m}$  Dicke eine Oxydschicht mit einer Dicke von 1000 Å als die Isolierschicht 402 mittels einer thermischen Oxydation, an die sich ein Ätzen unter Einsatz der Photolithographie anschloß, gebildet, so daß eine Mehrzahl von beabstandeten Bereichen jeweils mit quadratischer Gestalt und einer Kanten-

länge  $\underline{a}$  mit einem Abstand  $b = 50 \mu\text{m}$  ausgestaltet wurde. Die beabstandeten quadratischen Bereiche wurden jeweils in drei unterschiedlichen Arten mit den Werten von  $\underline{a} = 1,2 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m}$  sowie  $4 \mu\text{m}$  gebildet. Dann wurde das selektive Kristallwachstum unter Einsatz einer herkömmlichen Niederdruck-CVD-Vorrichtung der in Fig. 13 gezeigten Bauart durchgeführt. Diese Vorrichtung der Fig. 13 umfaßt ein Gaszufuhrsystem 701, eine Heizvorrichtung 702, ein aus Quarz gefertigtes Reaktionsgefäß 703, einen Träger 704 und einen Suszeptor 705. Als das Ausgangsgas wurde  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und als Trägergas  $\text{H}_2$  verwendet, wobei  $\text{HCl}$  zugegeben wurde, um die Erzeugung eines Kristallkeims an der Oxydschicht der Isolierschicht 402 zu verhindern. Die Kristallkeimbedingungen zu diesem Zeitpunkt sind in der beigefügten Tabelle 1 gezeigt.

Nachdem das Kristallwachstum abgeschlossen war, wurde der Oberflächenzustand des Wafers mittels eines optischen Mikroskops betrachtet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß Einkristalle 404, die eine winkelige Kristallfläche mit einer Kristallkorngröße von etwa  $20 \mu\text{m}$  mit Bezug auf den Wert  $\underline{a}$  haben, regelmäßig mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  jeweils an dem entsprechenden Gitterpunkt angeordnet sind, wie in Fig. 9 oder Fig. 12 gezeigt ist, und daß das selektive Kristallwachstum in Abhängigkeit von dem Schema eines jeden der beabstandeten Bereiche 403, wie es in Fig. 11 vorbestimmt ist, bewerkstelligt wird. Der von dem an jedem der beabstandeten Bereiche gewachsenen Kristall in diesem Fall eingenommene Anteil wurde mit 100 % bezüglich eines jeden der Werte von  $\underline{a}$  ermittelt. Zusätzlich wurde gefunden, daß die Menge der ausgeprägt sich darstellenden Kristallflächen, die keine Verformung aufweisen, unter den gewachsenen Einkristallen eine Abhängigkeit von dem Wert  $\underline{a}$  hat und der Anteil der verformten Kristallflächen sich vermindert, wenn der Wert  $\underline{a}$  erniedrigt wird, wie in der beigefügten Tabelle 2 gezeigt ist.

Alle erhaltenen Einkristalle wurden als von einer kompletten Ausrichtung gefunden, und sie folgen der Kristallausrichtung des als Substrat dienenden Siliziumwafers.

#### Versuch 2

(Abnormales Kristallkornwachstum im Polykristall-Silizium an einem Metallsubstrat)

Auf eine Chromplatte mit einer Dicke von 0,8 mm als Substrat wurde ein Wolframfilm (W-Film) mit einer Dicke von 1000 Å im Vakuum aufgedampft, woran sich ein Niederschlagen eines Polykristall-Siliziums mit einer Dicke von 0,4 mm auf diesem durch thermisches Zersetzen von  $\text{SiH}_4$  bei 630 °C unter Einsatz einer herkömmlichen Niederdruck-CVD-Vorrichtung anschloß. Die Kristallkorngröße des auf diese Weise gebildeten Polykristall-Siliziums wurde mittels einer Beugung von Röntgenstrahlen geprüft, und als Ergebnis wurde eine Größe von etwa 80 Å festgestellt.

Unter Verwendung einer herkömmlichen Vorrichtung zur Ionenimplantation wurde in die Oberfläche des Polykristall-Siliziums P implantiert, und zwar unter den Bedingungen von 50 kV für die Beschleunigungsspannung und von  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  für die Tauchmenge, um  $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  für eine Verunreinigungskonzentration zu erlangen.

Bezüglich der resultierenden polykristallinen Siliziumschicht am Metallsubstrat wurde eine Temperbehandlung bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführt, und es wurden Änderungen in der Kristallkorngröße beobachtet. Die Zeitspanne der Temperbehandlung wurde mit einer Dauer von drei Stunden konstantgehalten.

Nach der Temperbehandlung wurde die Größe der Kristallkörner in der Polykristall-Siliziumschicht mittels eines Rasterelektronenmikroskops von hoher Auflösung und auch mit-



tels der Elektronenbündelungs-Kontrastmethode begutachtet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß sich die Kristallkorngröße erheblich vergrößert, wenn die Anlaßtemperatur erhöht wird, wie in Fig. 14 gezeigt ist, und daß Kristallkörner von etwa 3  $\mu\text{m}$  im Durchschnittswert bei einer Anlaßtemperatur von 1000 °C erzeugt werden. Darüber hinaus wurde die Kristallausrichtung dieser Kristallkörner durch die Elektronenbündelungs-Rastermethode beobachtet, und als Ergebnis wurde gefunden, daß diese Kristallkörner meistens in der (110-)Richtung ausgerichtet sind.

Ferner wurde nach der Temperbehandlung das in der Nachbarschaft der Grenzfläche zwischen dem Metallsubstrat und dem Polykristall-Silizium befindliche Material einer Zusammensetzungsanalyse unterworfen, und als Ergebnis hat sich gezeigt, daß als Ergebnis der chemischen Reaktion von W mit Si Wolframsilizid ( $\text{W}_x\text{Si}_{1-x}$ ;  $0 < x < 1$ ) gebildet worden ist. Die Zusammensetzung des Silizids wurde als in der Hauptsache aus  $\text{WSi}_2$  bestehend ermittelt.

### Versuch 3

(Selektives Kristallwachstum über Metallsubstrat/  
Polykristall-Siliziumschicht)

In derselben Weise wie bei dem Versuch 2 wurde an einem Metallsubstrat eine Polykristall-Siliziumschicht ausgebildet.

Unter Verwendung der resultierenden Polykristall-Siliziumschicht wurden Versuche des selektiven Kristallwachstums durchgeführt.

An der Oberfläche der gemäß dem Obigen ausgestalteten ersten Polykristall-Siliziumschicht wurde eine Oxydschicht mit einer Dicke von etwa 1000 Å in derselben Weise wie im Versuch 1 ausgebildet, woran sich ein Ätzen unter Einsatz der Photolithographie anschloß, so daß eine Vielzahl von beabstandeten

Bereichen jeweils in quadratischer Gestalt mit einer Kantenlänge  $a = 1,2 \mu\text{m}$  und mit einem Abstand  $b = 50 \mu\text{m}$  in einer Gitteranordnung ausgebildet wurden, wobei die Oberfläche der ersten Polykristall-Siliziumschicht durch die beabstandeten Bereiche freigelegt war.

Dann wurde ein selektives Kristallwachstum unter den in der beigefügten Tabelle 1 angegebenen Kristallwachstumsbedingungen und unter der Verwendung der in Fig. 13 gezeigten Niederdruck-CVD-Vorrichtung durchgeführt.

Nach Abschluß des Kristallwachstums wurde der Oberflächenzustand der ersten Polykristall-Siliziumschicht/Oxydschicht durch ein optisches Mikroskop betrachtet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß Einkristalle oder Polykristalle enthaltende Einkristalle mit jeweils einer winkelligen Kristallfläche mit einer Kristallkorngröße von etwa  $20 \mu\text{m}$  regelmäßig mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  jeweils am entsprechenden Gitterpunkt wie im Fall des Versuchs 1 angeordnet sind. Hieraus wurde erkannt, daß das Kristallwachstum, wie gewünscht wurde, ausgeführt worden ist.

Der von dem an jedem der beabstandeten Bereiche in diesem Fall eingenommene Anteil wurde mit 100 % ermittelt. Zusätzlich wurde gefunden, daß der Anteil der unter den gesamten gewachsenen Kristallen gewachsenen Einkristalle etwa 89 % betrug.

Bezüglich der resultierenden Einkristalle wurde die Situation ihrer Ausrichtung mittels einer Mikroröntgenstrahlungsbeugung geprüft, und als Ergebnis wurde festgestellt, daß sie größtenteils in der (110-)Richtung ausgerichtet sind. Hieraus wurde deutlich, daß jedes der Einkristalle präzise durch den entsprechenden beabstandeten Bereich hindurch der Ausrichtung der Kristallkörner der ersten Polykristall-

4193392

- 17 -

Siliziumschicht als dem Kristallkeim folgt, die prinzipiell von der (110-)Richtung ist, wie im Versuch 2 beschrieben wurde.

Ferner wurde gefunden, daß in dem Fall, da wenigstens eine der Bedingungen (i) und (ii) erfüllt ist, die Wahrscheinlichkeit eines Wachsens eines Einkristalls aus dem durch den beabstandeten Bereich freigelegten Kristallkeim größer als 80 % wird. Die Bedingung (i) ist, daß die Kantenlänge a des beabstandeten Bereichs mit 9 µm oder darunter und der Abstand b gleich der oder größer als die Größe eines Kristallkorns, das durch die Temperbehandlung gewachsen ist, gemacht wird. Die Bedingung (ii) ist, daß ein Polykristall mit einer mittleren Kristallkorngröße von mehr als dem Zweifachen der Kantenlänge a des beabstandeten Bereichs selektiv als die Unterlagen - Halbleiterschicht verwendet wird.

Es wurde auch gefunden, daß selbst dann, wenn der Fall vorliegt, wonach kein Einkristall wegen einer Korngrenze der darunter liegenden ersten Polykristallschicht, die an dem beabstandeten Bereich freiliegt, gewachsen ist, Polykristalle mit einer Kristallkorngröße, die etwa der Hälfte eines normal gewachsenen Einkristalls an anderen Kristallkeimen entspricht, erzeugt werden, und deswegen wird kein negativer Einfluß in bezug auf die resultierende Leistung und den photoelektrischen Umwandlungswirkungsgrad einer zu fertigenden Solarzelle hervorgebracht.

#### Versuch 4

(Ausbildung einer durchgehenden Schicht)

Im Anschluß an die Vorgänge des Versuchs 3 wurde das selektive Kristallwachstum für eine verlängerte Zeitdauer von 90 Minuten durchgeführt.

Wie im Fall des Versuchs 3 wurde nach dem Abschluß des Kristallwachstums der Oberflächenzustand der Polykristall-Silizium-/Oxydschicht mittels eines optischen Mikroskops begutachtet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß alle aneinander grenzenden Kristalle miteinander vollständig in Berührung sind, um eine zweite Polykristallschicht (ununterbrochene Schicht) einer großen Kristallkorngröße (etwa 50  $\mu\text{m}$ ), die größer ist als diejenige der ersten Polykristallschicht, zu bilden, wobei die ununterbrochene Schicht Stücke von Einkristallen oder teilweise Polykristalle enthaltenden Einkristallen, die regelmäßig in einer Gitteranordnung bei Betrachtung des Substrats von oben angeordnet sind, umfaßt. Die Höhe der ununterbrochenen Schicht wurde von der Oberfläche der Oxydschicht aus als etwa 40  $\mu\text{m}$  ermittelt.

Die auf diese Weise gebildete ununterbrochene Schicht wurde von ihrer Oberflächenseite her bis zu der einige  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche der Oxydschicht beabstandeten Stelle poliert, woran sich ein Messen des Profils des P-Gehalts von ihrer Oberfläche durch die Oxydschicht hindurch durch die Sekundärionen-Massenspektrometrie anschloß, so daß der Zustand der Verunreinigungsatome, die in einer hohen Konzentration in die Polykristall-Siliziumschicht dotiert waren, als in die gewachsene Kristallschicht diffundiert festgestellt wurde.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß der P im wesentlichen nicht in die zweite Polykristallschicht wegen der Zwischen- oder Einfügung der Oxydschicht diffundiert war und daß der Übergangsbereich lediglich etwa 2000 Å beträgt. Ferner wurde als Ergebnis einer Prüfung der Sachlage der Kontamination der Metallatome in die gewachsene Schicht von der Substratseite hinein keinerlei Kontamination dieser Metallatome in die zweite Polykristall-Siliziumschicht hinein ermittelt. Das wurde als auf dem Vorhandensein der ersten Polykristall-Siliziumschicht zwischen diesen beruhend festgestellt.

4193392

- 19 -

#### Versuch 5

(Ausbildung einer Solarzelle)

In die Oberfläche der zweiten Polykristall-Siliziumschicht von großer Kristallkorngröße, die im Versuch 4 erhalten wurde, wurde B unter den Bedingungen von 20 KeV und  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  implantiert, woran sich eine Temperbehandlung des resultierenden Produkts bei 800 °C für 30 Minuten anschloß, um dadurch eine p<sup>+</sup>-Schicht zu bilden.

Somit wurde eine Solarzelle mit der Ausgestaltung einer p<sup>+</sup>-Schicht/zweiten Polykristall-Siliziumschicht einer großen Kristallkorngröße/SiO<sub>2</sub>-Schicht/ersten Polykristall-Siliziumschicht einer kleinen Kristallkorngröße (n<sup>+</sup>-Typ)/Cr-Unterlage erhalten. Was die auf diese Weise erhaltene Solarzelle angeht, so wurden ihre I-V-Kennwerte unter einer Einstrahlung von AM 1,5-Licht ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) beobachtet. Als Ergebnis wurden 0,40 V für die Leerlaufspannung,  $25 \text{ mA/cm}^2$  für den Kurzschlußstrom und 0,68 für den Füllfaktor sowie 6,8 % für den Umwandlungswirkungsgrad mit Bezug auf  $0,16 \text{ cm}^2$  Zellenfläche erhalten.

Im Hinblick auf das Obige wurde festgestellt, daß eine erwünschte Solarzelle unter Verwendung der oben erwähnten zweiten Polykristall-Silizium-Dünnschicht einer großen Kristallkorngröße, die an einem Metallsubstrat ausgebildet ist, produziert werden kann.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die vorliegende Erfindung wurde als Ergebnis von weiteren Untersuchungen und Forschungen auf der Grundlage der technischen Erkenntnisse, die durch die oben beschriebenen Versuche erhalten wurden, vervollkommenet.

Das Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle gemäß der Erfindung schließt den oben beschriebenen technischen Sachverhalt ein. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzeugende Solarzelle ist von einer Schichtenstruktur, die ein Metallsubstrat, eine erste, mit einer Verunreinigung dotierte, auf dem Metallsubstrat angeordnete Polykristall-Siliziumschicht, eine auf der ersten Polykristall-Siliziumschicht angeordnete zweite Schicht, die aus polykristallinem Silizium einer Kristallkorngröße, die größer als diejenige der ersten Polykristall-Siliziumschicht ist, besteht, und eine zwischen die erste sowie zweite Schicht eingefügte Isolierschicht umfaßt.

Im einzelnen weist die erfindungsgemäße Solarzelle die schematisch in Fig. 1 gezeigte Ausgestaltung auf.

Gemäß Fig. 1 sind auf einem Metallsubstrat 101 eine Metallatome enthaltende Siliziumschicht 102, eine erste Polykristall-Siliziumschicht ( $n^+$ - oder  $p^+$ -Schicht) 103, die mit einer Verunreinigung dotiert und von relativ kleiner Kristallkorngröße ist, eine Isolierschicht 104 und eine zweite Polykristall-Siliziumschicht 105, die aus Stücken von Einkristallen einer Kristallkorngröße besteht, welche größer ist als diejenige der genannten ersten Polykristall-Siliziumschicht, aufeinandergesetzt oder -gestapelt. An der Oberfläche der zweiten Polykristall-Siliziumschicht 105 ist eine Schicht 106 eines  $p^+$ - oder  $n^+$ -Typs angeordnet.

Auf der Schicht 106 des  $p^+$ - oder  $n^+$ -Typs sind eine transparente Elektrode 107, die als eine Reflexion verhindernde Schicht dient, und eine Auffangelektrode 108 angeordnet.

Als das bei der Solarzelle gemäß der Erfindung verwendete Metallsubstrat können Metallbauteile genannt werden, die eine gute Leitfähigkeit haben und imstande sind, mit Silizium solche Verbindungen, wie Silizide, zu bilden. Spezielle Beispiele eines solchen Metallbauteils sind aus W, Mo, Cr od. dgl. bestehende Teile. Andere geeignete Bauteile als diese können verwendet werden, solange sie eine mit einem solchen Metall, das die oben genannten Eigenschaften hat, versehene Oberfläche haben. Relativ billige Bauteile außer den genannten Metallbauteilen können deshalb zum Einsatz kommen.

Bezüglich der Kristallkorngröße der ersten Polykristall-Siliziumschicht 103 von relativ kleiner Kristallgröße ist es erwünscht, daß diese vorzugsweise von 1 bis 20  $\mu\text{m}$  oder mehr, bevorzugterweise von 1,5 bis 10  $\mu\text{m}$  in Verbindung mit der Größe des winzigen beabstandeten Bereichs (vorzugsweise  $a = 1$  bis 5  $\mu\text{m}$ ), der an der Isolierschicht 104 vorgesehen ist, bemessen ist.

Für die Dicke der Isolierschicht 104 gilt keine besondere Beschränkung, jedoch ist es im allgemeinen erwünscht, daß diese im Bereich von 200 Å bis 1  $\mu\text{m}$  liegt.

Bezüglich der Kristallkorngröße und der Dicke der zweiten Polykristall-Siliziumschicht 105 von großer Kristallgröße ist es für jede von diesen erwünscht, daß sie vorzugsweise 20 bis 500  $\mu\text{m}$  oder in mehr bevorzugter Weise 30 bis 500  $\mu\text{m}$  im Hinblick auf die Eigenschaften, die für eine Solarzelle gefordert werden, und auch im Hinblick auf die Beschränkungen im Verfahren betragen. Der Ausdruck "große Kristallkorngröße" und der Ausdruck "kleine Kristallkorngröße" bezeichnen hier die Größe eines Kristallkorns im Vergleich der ersten Polykristallschicht mit der zweiten Polykristallschicht.

Was die Dicke der Schicht 106 des  $p^+$ - oder  $n^+$ -Typs betrifft, so hängt sie von der Menge einer einzubauenden Verunreinigung ab, jedoch ist es im allgemeinen erwünscht, daß sie im Bereich von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  oder in mehr bevorzugter Weise im Bereich von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  liegt.

Im folgenden wird eine Erläuterung des Verfahrens zur Herstellung einer Solarzelle gemäß der Erfindung unter Bezugnahme auf die in den Fig. 15 - 21 gezeigten schematischen Darstellungen gegeben.

Unter Anwendung einer herkömmlichen Niederdruck-CVD-Vorrichtung wird zuerst auf einem Metallsubstrat 801 eine Polykristall-Siliziumschicht 802 aufgebracht (Korngrenzen sind in den Figuren weggelassen). Zu diesem Zeitpunkt wird die Polykristall-Siliziumschicht mit Verunreinigungsatomen übersättigt ausgestaltet (z.B. P im Fall der Fertigung der Schicht aus einem n-Typ oder B im Fall der Fertigung der Schicht aus einem p-Typ), indem die Schicht mit einer großen Verunreinigungsmenge bei einem Ausbilden der Schicht dotiert wird oder Verunreinigungsatome in einer großen Menge in die Schicht nach deren Ausbildung mittels einer Ionenimplantation oder Thermodiffusion eingebracht werden (siehe Fig. 15).

Dann wird auf der ersten Polykristall-Siliziumschicht 802 eine Isolierschicht 803 ausgebildet, die beispielsweise eine Oxydschicht umfaßt, welche mittels einer herkömmlichen thermischen Oxydations- oder einer herkömmlichen Atmosphärendruck-CVD-Technik ausgestaltet wird (siehe Fig. 16).

Die Polykristall-Siliziumschicht 802 wird einer Temperbehandlung bei einer Temperatur von 800 bis 1100 °C unterworfen, um ein abnormales Kristallkornwachstum innerhalb der Polykristall-Siliziumschicht hervorzurufen, wobei eine Siliziumschicht 804, die Metallatome (M) enthält



( $\text{Si}_x\text{M}_{1-x}$ , wobei  $x$  ist  $0 < x < 1$ ), zwischen dem Metallsubstrat 801 und der ersten Polykristall-Siliziumschicht 802 gebildet wird (siehe Fig. 17).

Winzige beabstandete Bereiche 805 werden regelmäßig an der Isolierschicht 803 ausgebildet, um die Oberfläche der ersten Polykristall-Siliziumschicht 802 durch diese winzigen beabstandeten Bereiche freizulegen (siehe Fig. 18).

Ein Kristallwachstum wird von jedem der winzigen beabstandeten Bereiche 805 aus, wo die Oberfläche der ersten Polykristall-Siliziumschicht 802 freiliegt, mittels eines selektiven epitaxialen Wachstums und eines lateralen Kristallwachstums, worauf noch eingegangen werden wird, durchgeführt, um Siliziumkristalle einer großen Kristallkorngröße zu züchten, so daß eine zweite Polykristall-Siliziumschicht 806, die eine ununterbrochene Schicht umfaßt, gebildet wird (siehe Fig. 19).

Auf der Oberfläche der gewachsenen Kristallschicht wird eine Schicht 807 des  $p^+$ - oder  $n^+$ -Typs mittels einer Ionenimplantation oder Thermodiffusion ausgestaltet (siehe Fig. 20).

Letztlich werden ein transparenter sowie leitfähiger Film 808 und eine Auffangelektrode 809 ausgebildet (siehe Fig. 21).

Das Ausbilden des Polykristall-Siliziums am Metallsubstrat kann mittels einer herkömmlichen Niederdruck-CVD-Methode, Plasma-CVD-Methode, Vakuumverdampfungsmethode oder Zerstäubungsmethode ausgeführt werden. Unter diesen Methoden ist die Niederdruck-CVD-Methode die am besten geeignete.

Die Dicke der ersten Polykristall-Siliziumschicht soll in Abhängigkeit von den Faktoren bezüglich der Größe eines abnormalen zu züchtenden Kristallkorns, der Verhinderung

des Diffundierens von Metallatomen vom Substrat her u. dgl. bestimmt werden. Im allgemeinen ist es jedoch erwünscht, daß sie im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt.

Bei der vorliegenden Erfindung kann die oben genannte Polykristall-Siliziumschicht, die zuerst am Substrat ausgebildet wird, durch eine Siliziumschicht ersetzt werden, die aus amorphem Silizium (a-Si) oder Mikrokristallsilizium (uc-Si) besteht. In diesem Fall kann jede dieser Siliziumschichten als eine sachdienliche Polykristall-Siliziumschicht gebildet werden, indem eine Verunreinigung in diese eingebaut wird und abnormale Kristallkörner darin in der gleichen Weise, wie oben beschrieben wurde, gezüchtet werden.

Als die in die vorgenannte Polykristall-Siliziumschicht oder die oben erwähnte, a-Si bzw. uc-Si umfassende Siliziumschicht einzubauende Verunreinigung, um innerhalb dieser Schicht abnormale Kristallkörner zu züchten, sind P, As und Sn in dem Fall, da die Schicht vom n-Typ ist, erwünscht, während B und Al dann erwünscht sind, wenn die Schicht vom p-Typ ist.

Die Menge der einzubauenden Verunreinigung soll in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der gewünschten Größe eines abnormalen zu züchtenden Kristallkorns und den Bedingungen für die Temperbehandlung bestimmt werden. Im allgemeinen ist es jedoch erwünscht, daß sie  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  oder darüber beträgt.

Die Anlaßtemperatur, bei welcher die obige Siliziumschicht, die Metallatome enthält, mittels der Temperbehandlung gebildet wird, um einen Ohmschen Kontakt zwischen dem Metallsubstrat sowie der Polykristall-Siliziumschicht zu erzeugen, ist niedriger als die Anlaßtemperatur, um abnormale Kristallkörner zu bilden, und deswegen wird der Ohmsche Kontakt gleichzeitig erzeugt, wenn die Temperbehandlung zur Ausbildung der abnormalen Kornkristalle durchgeführt wird, wie

4193392

-25 -

oben beschrieben wurde, so daß das Verfahren vereinfacht wird. Es ist selbstverständlich, daß die Temperbehandlung und die Erzeugung des Ohmschen Kontakts getrennt voneinander ausgeführt werden können.

Als die an der vorstehend erwähnten Polykristall-Siliziumschicht oder an der genannten, a-Si oder uc-Si umfassenden Siliziumschicht in der Solarzelle gemäß der Erfindung auszugestaltende Isolierschicht wird ein Material verwendet, das mit Bezug auf die Keimbildungsdichte daran schwächer als Silizium ist, um die Erzeugung eines Kristallisationskeims während des selektiven Kristallwachstums zu verhindern. Ein solches Material kann beispielsweise Siliziumoxyde, wie  $\text{SiO}_2$  usw., und Siliziumnitride, wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  usw., enthalten.

Das Verfahren zur Ausführung eines selektiven Kristallwachstums einer Siliziumschicht einer großen Kristallkorngröße auf der Grundlage eines Polykristall-Siliziums, das als Ergebnis des abnormalen Kristallkornwachstums als ein Kristallkeim bei der vorliegenden Erfindung gebildet ist, kann eine Niederdruck-CVD-Methode, eine Plasma-CVD-Methode, eine lichtinduzierte CVD-Methode u. dgl. einschließen. Von diesen Methoden ist die Niederdruck-CVD-Methode die am besten geeignete.

Als das Ausgangsgas zum selektiven Züchten eines Kristalls, das bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können beispielsweise Silane, wie  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6$  usw. sowie halogenierte Silane genannt werden.

Zusätzlich zum obigen Ausgangsgas wird  $\text{H}_2$  als ein Trägergas zugeführt, um eine reduzierte Atmosphäre zu schaffen, die imstande ist, ein Kristallwachstum zu fördern.

4193392

- 26 -

Das Verhältnis der Menge des Ausgangsgases zum Wasserstoffgas soll in geeigneter Weise in Abhängigkeit vom Ausbildungsverfahren, der Art des Ausgangsgases, der Art des die Isolierschicht bildenden Materials oder/und den Ausbildungsbedingungen bestimmt werden. Im allgemeinen ist es jedoch im Sinne des Strömungsverhältnisses vorzugsweise 1 : 10 bis 1000 oder in mehr bevorzugter Weise 1 : 20 bis 1 : 800.

Bei der vorliegenden Erfindung wird HCl verwendet, um ein Erzeugen eines Kristallisationskeims an der Isolierschicht zu verhindern. Die Menge des dem Ausgangsgas zuzufügenden HCl soll in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Ausbildungsmethode, der Art des Ausgangsgases, der Art des konstituierenden Materials der Isolierschicht oder/und den Ausbildungsbedingungen gewählt werden. Im allgemeinen ist es erwünscht, daß sie 1 : 0,1 bis 1 : 100 oder bevorzugterweise 1 : 0,2 bis 1 : 80 beträgt.

Was die Temperatur und den Druck angeht, womit das selektive Kristallwachstum bei der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, so hängen diese jeweils von dem Ausbildungsverfahren, der Art des Rohmaterialgases oder/und den Ausbildungsbedingungen einschließlich dem Durchflußverhältnis unter dem Ausgangsgas und  $H_2$  sowie HCl in unterschiedlicher Weise ab. Im allgemeinen ist es jedoch beispielsweise für die Temperatur im Fall der Anwendung des Niederdruck-CVD-Verfahrens erwünscht, daß sie vorzugsweise in den Bereich von 600 °C bis 1250 °C und in mehr bevorzugter Weise in den Bereich von 650 °C bis 1200 °C geregelt wird. Im Fall der Anwendung des Plasma-CVD-Verfahrens, das ein Niedertemperaturverfahren ist, ist erwünschterweise die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 200 °C bis 600 °C und in mehr bevorzugter Weise im Bereich von 200 °C bis 500 °C.

Für den Druck wird gewünscht, daß er vorzugsweise im Bereich von  $10^{-2}$  bis 1013,23 hPa (760 Torr) oder in mehr bevorzugter Weise im Bereich von  $10^{-1}$  bis 1013,23 hPa liegt.

Im Fall der Durchführung des selektiven Kristallwachstums durch das Niedertemperaturverfahren, wie einem Plasma-CVD-Verfahren, wird Hilfsenergie angewendet, um nicht nur die Zersetzung eines Ausgangsgases sondern auch das Kristallwachstum zusätzlich zu der am Substrat aufgebrachten Energie weiter zu begünstigen. Als eine derartige Energiequelle wird im allgemeinen eine Hochfrequenzenergie im Fall der Anwendung des Plasma-CVD-Verfahrens und eine ultraviolette Strahlungsenergie im Fall der Anwendung des lichtinduzierten CVD-Verfahrens verwendet. Die Intensität einer solchen Hilfsenergie ist in Abhängigkeit von dem Ausbildungsverfahren und den Ausbildungsbedingungen unterschiedlich. Jedoch ist im Fall der Hochfrequenzenergie eine Hochfrequenz-Entladeleistung von 20 bis  $100 \text{ W/cm}^2$  erwünscht. Im Fall von ultravioletter Strahlungsenergie ist eine Energiedichte von 20 bis  $500 \text{ mW/cm}^2$  erwünscht. Bei einer mehr bevorzugten Ausführungsform liegt die Hochfrequenz-Entladeleistung bei 30 bis  $100 \text{ W/cm}^2$  und reicht die ultraviolette Strahlungsenergiedichte von 20 bis  $400 \text{ mW/cm}^2$ .

Die gemäß der Erfindung auszubildende Polykristall-Dünnschicht ist imstande, einen Übergang durch ihr Dotieren mit einer Verunreinigung entweder während ihres Kristallwachstums oder nach dessen Ausbildung herzustellen. Als das in diesem Fall zu verwendende Verunreinigungselement können Elemente, die zur Gruppe IIIA der Tabelle des periodischen Systems gehören, als die Verunreinigung des p-Typs, wie B, Al, Ga, In usw., sowie Elemente, die zur Gruppe VA der Tabelle der Periodensystems gehören, als die Verunreinigung des n-Typs, wie P, As, Sb, Bi usw., genannt werden, und unter diesen Elementen sind B, Ga, P sowie Sb am besten ge-

eignet. Die Menge dieser einzubauenden Verunreinigungen soll in geeigneter Weise in Abhängigkeit von den geforderten elektrischen Kennwerten bestimmt werden. Als die ein solches Verunreinigungselement als ihren Bestandteil enthaltende Substanz (d.h. als eine Verunreinigung vermittelnde Substanz) ist es erwünscht, selektiv solche Verbindungen zu verwenden, die bei normaler Temperatur unter Normaldruck gasförmig sind oder ohne Schwierigkeiten durch eine geeignete Vergasungsvorrichtung in gasförmigen Zustand gebracht werden können.

Als eine solche Verbindung können  $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{AlCl}_3$  usw. genannt werden. Diese ein Verunreinigungselement enthaltenden Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr von diesen verwendet werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens zur Herstellung einer Solarzelle gemäß der vorliegenden Erfindung besteht keine besondere Beschränkung für die Gestalt des an der Isolierschicht zur Zeit der Bewerkstelligung eines selektiven Kristallwachstums auszubildenden beabstandeten Bereichs, jedoch ist es erwünscht, daß dieser eine quadratische oder kreisförmige Gestalt hat. Bezüglich der Größe des beabstandeten Bereichs wird, weil eine Tendenz besteht, daß die Facette oder Kristallfläche des winkelligen, aus Einzelkristallen bestehenden Stücks verformt wird oder die Kristallinität dieser Einzelkristalle schlechter wird, d.h. wenn die Größe des beabstandeten Bereichs vergrößert wird, wie im Versuch 1 beschrieben wurde, gewünscht, daß sie  $9\text{ }\mu\text{m}$  oder darunter beträgt, um eine Verformung der Kristallfläche zu verhindern. Da der Sachverhalt von der Rasterung oder Bildgenauigkeit durch Photolithographie abhängt, wird insbesondere gewünscht, daß der Wert von a im Bereich von  $1\text{ }\mu\text{m}$  bis  $5\text{ }\mu\text{m}$

in dem Fall liegt, da der Bereich eine quadratische Gestalt hat. Für den Abstand  $b$ , mit welchem die beabstandeten Bereiche ausgebildet werden, ist es erwünscht, daß er als in dem Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  befindlich im Hinblick auf die Größe eines Kristallkeims, aus welchem ein Kristall gezüchtet wird, festgesetzt wird.

Für die Schichtenanordnung oder -struktur der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzeugenden Solarzelle besteht keine besondere Beschränkung. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bei der Produktion einer Solarzelle irgendeiner Schichtenstruktur des Schottky-, MIS-, pn-Übergangs-, pin-Übergangs-, Heteroübergangs oder Tandemtyps zur Anwendung gelangen.

Im folgenden wird eine Erläuterung zur Herstellung einer Solarzelle in Übereinstimmung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Bezugnahme auf Beispiele, die den Rahmen der Erfindung jedoch in keiner Weise begrenzen, gegeben.

#### Beispiel 1

Es wurde eine pin-Übergang-Solarzelle eines Polykristall-Siliziums von großem Kristallkorn hergestellt, deren Aufbau oder Schichtenstruktur in Fig. 1 gezeigt ist, und zwar in derselben Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen 2 bis 5. Die pin-Übergang-Solarzelle wurde in Übereinstimmung mit den in den Fig. 15 bis 21 gezeigten Produktionsschritten hergestellt.

Für das Substrat wurde eine Mo-Platte von 0,9 mm Dicke verwendet. Durch thermische Zersetzung von  $\text{SiH}_4$  bei 630 °C unter Verwendung der in Fig. 13 gezeigten Niederdruck-CVD-Vorrichtung wurde auf diesem Substrat Polykristall-Silizium mit einer Dicke von 0,4  $\mu\text{m}$  abgelagert.

Dann wurde auf das Polykristall-Silizium ein phosphorhaltiges Glas aufgebracht, woran sich die Durchführung einer Diffusion einer Verunreinigung anschloß. Die Bedingungen zum Aufbringen des Phosphorglases wurden in diesem Fall gemäß der Tabelle 3 festgesetzt. Kurz nach dem Aufbringen des Phosphorglases wurde das resultierende Produkt einer  $N_2$  enthaltenden Gasatmosphäre für 5 min ausgesetzt, während das System auf 950 °C gehalten wurde. Die Menge an in das Polykristall-Silizium in diesem Fall eingebauten P betrug etwa  $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Nachdem die Verunreinigungsdiffusion abgeschlossen war, wurde das resultierende Produkt in eine wäßrige HF-Lösung, die  $HF : H_2O = 1 : 10$  enthielt, eingebracht, um das Phosphorglas zu entfernen, woran sich das Ausbilden einer  $SiO_2$ -Schicht mit einer Dicke von 1000 Å auf der Fläche des Polykristall-Siliziums mittels der thermischen Oxydationstechnik anschloß. Das resultierende Produkt wurde dann einer Temperbehandlung bei 1000 °C für 4 h ausgesetzt, um dadurch abnormale Kristallkörner zu züchten. Auf diese Weise wurde eine erste Polykristall-Siliziumschicht von etwa 3 µm in der Kristallkorngröße gebildet.

Als Ergebnis einer Prüfung einer getrennten, durch Wiederholung der obigen Vorgänge erhaltenen Probe wurde gefunden, daß ein  $MoSi_2$  umfassender Bereich an der Grenzfläche zwischen dem Metallsubstrat und der Polykristall-Siliziumschicht ausgebildet wird.

Beabstandete quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge  $a = 2 \text{ µm}$  wurden regelmäßig mit einem Abstand von  $b = 50 \text{ µm}$  an der  $SiO_2$ -Schicht ausgebildet, woran sich die Durchführung eines selektiven Kristallwachstums unter den in der Tabelle 4 angegebenen Bedingungen unter Verwendung der in Fig. 13 gezeigten Niederdruck-CVD-Vorrichtung anschloß,



so daß eine ununterbrochene polykristalline Silizium-Dünnschicht einer großen Kristallkorngröße als eine zweite Polykristall-Siliziumschicht gebildet wurde. Sowohl die Kristallkorngröße als auch die Dicke der resultierenden Silizium-Dünnschicht betrugen etwa 50  $\mu\text{m}$ .

In die Fläche der zweiten Polykristall-Siliziumschicht einer großen Kristallkorngröße wurde unter den Bedingungen von 20 KeV und  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  mittels der Ionenimplantationstechnik B implantiert, worauf das resultierende Produkt einer Temperbehandlung bei 800 °C für 30 min unterworfen wurde, um dadurch eine  $p^+$ -Schicht zu bilden.

Auf der Schicht des  $p^+$ -Typs wurde eine transparente sowie leitfähige Schicht, die ITO enthält, gebildet, und auf dieser wurde eine Auffangelektrode, die Cr/Ag/Cr in dieser Reihenfolge umfaßt, mittels der Elektronenstrahl-Verdampfungstechnik ausgestaltet.

Auf diese Weise wurde eine Solarzelle mit der Struktur erhalten, die eine  $p^+$ -Schicht, Polykristall-Siliziumschicht von großer Kristallkorngröße/ $\text{SiO}_2$ -Schicht/Polykristall-Siliziumschicht des  $n^+$ -Typs mit kleiner Kristallkorngröße/Mo umfaßt. Für die Solarzelle wurden ihre I-V-Kenndaten unter Einstrahlung eines AM 1,5-Lichts ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) bewertet. Als Ergebnis wurden 0,42 V für die Leerlaufspannung,  $26 \text{ mA/cm}^2$  für den Kurzschlußstrom und 0,66 für den Füllfaktor sowie 7,2 % für den Umwandlungswirkungsgrad mit Bezug auf eine Zellenfläche von  $0,25 \text{ cm}^2$  erhalten.

Diese Kennwerte wurden wiederholt hervorgebracht. Es wurde festgestellt, daß eine Veränderung in den Solarzellen-Kennwerten unter den in Übereinstimmung mit den obigen Vorgängen erhaltenen Solarzellen bemerkenswert im Vergleich mit denjenigen von Solarzellen verbessert sind,

welche durch Züchten von Polykristall-Silizium einer großen Kristallkorngröße unmittelbar auf einem Metallsubstrat ohne die Verwendung einer Polykristall-Siliziumschicht einer kleinen Kristallkorngröße erhalten werden. Dieser Sachverhalt mit Bezug auf die Veränderung in den Solarzellen-Kennwerten, die auf die Verwendung oder die Nichtverwendung einer Polykristall-Siliziumschicht einer kleinen Kristallkorngröße zurückzuführen sind, sind in der beigefügten Tabelle 5 gezeigt.

Mit Blick auf die obigen Ausführungen wurde festgestellt, daß eine erwünschte Polykristall-Solarzelle, die sich in ihren Solarzellen-Leistungskennwerten auszeichnet, leistungsfähig im Fall der Verwendung einer solchen Siliziumschicht mit einer großen Kristallkorngröße, die an einem Metallsubstrat gewachsen ist, erhalten werden kann.

#### Beispiel 2

Stücke von Einkristallen wurden in derselben Weise gebildet, und letztlich wurde eine Solarzelle des Heteroübergangstyps aus amorphem Siliziumkarbid/Polykristall-Silizium erhalten. Insbesondere wurde für das Metallsubstrat eine Cr-Platte verwendet. Auf dem Substrat wurde mittels der Plasma-CVD-Technik eine Mikrokristalle enthaltende erste Siliziumschicht durch Zersetzen eines Ausgangsgases, das  $\text{SiH}_4 + \text{AsH}_3$  enthält, mit einer Dicke von  $0,4 \mu\text{m}$  niedergeschlagen, wobei die Dotierungsmenge mit  $\text{AsH}_3/\text{SiH}_4 = 1,6 \cdot 10^{-2}$  (Strömungsverhältnis) festgesetzt wurde.

Auf der Siliziumschicht wurde ein  $\text{SiO}_2$ -Film mit einer Dicke von  $500 \text{ \AA}$  mittels der Atmosphärendruck-CVD-Technik ausgestaltet. Beabstandete quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge von  $a = 1,2 \mu\text{m}$  wurden regelmäßig mit einem Abstand  $b = 50 \mu\text{m}$  auf der  $\text{SiO}_2$ -Schicht ausgebildet. Dann wurde unter den in der beigefügten Tabelle 6 gezeigten

Bedingungen ein selektives Kristallwachstum mittels der Niederdruck-CVD-Technik durchgeführt, um dadurch eine zweite Siliziumschicht einer großen Kristallkorngröße auszugestalten.

Die Verfahrensschritte, um die Heteroübergangs-Solarzelle gemäß diesem Beispiel zu erhalten, sind in den Fig. 22 bis 28 dargestellt, wobei Kristallkornngrenzen in der Schicht 602 weggelassen sind. Die Produktionsschritte sind mit Ausnahme des folgenden dieselben Produktionsschritte wie im Beispiel 1, d.h., anstelle der Schicht 807 des p<sup>+</sup>-Typs im Beispiel 1 wird in diesem Beispiel gemäß der Fig. 26 eine amorphe Siliziumkarbidschicht 607 des p-Typs an der Polykristall-Siliziumschicht ausgebildet.

Gemäß dem obigen Prozeß wurde, wie gesagt, eine amorphe Siliziumkarbidschicht 607 des p-Typs auf der Polykristall-Siliziumschicht 606 gebildet. Insbesondere wurde die amorphe Siliziumkarbidschicht 607 des p-Typs mit einer Dicke an der Fläche der Polykristall-Siliziumschicht unter den Bedingungen, die in der beigefügten Tabelle 6 angegeben sind, und unter Verwendung einer herkömmlichen Plasma-CVD-Vorrichtung erzeugt. Die amorphe Siliziumkarbidschicht zeigte in diesem Fall etwa  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  in der Dunkelleitfähigkeit, und das Zusammensetzungsverhältnis von C zu Si in der Schicht wurde mit 2 : 3 festgestellt.

Dann wurde als der transparente und leitfähige Film 608 ein Film ITO mit einer Dicke von etwa 1000 Å mittels der Elektronenstrahl-Verdampfungstechnik gefertigt.

Auf diese Weise wurde eine Heteroübergangs-Solarzelle aus amorphem Siliziumkarbid/Polykristall-Silizium erhalten. Für die Solarzelle wurden ihre I-V-Kennwerte unter Einstrahlung eines AM 1,5-Lichts ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ),

bezogen auf  $0,16 \text{ cm}^2$  Zellenfläche, bewertet. Als Ergebnis wurde ein hoher Wert in jedem der Bewertungspunkte erhalten, d.h.  $0,49 \text{ V}$  für die Leerlaufspannung und  $21,5 \text{ mA/cm}^2$  für den Kurzschlußstrom sowie  $0,55$  für den Füllfaktor und  $0,58 \%$  für den Umwandlungswirkungsgrad. Diese Werte sind ziemlich gleichartig zu solchen der bekannten Solarzelle des Heteroübergangstyps aus amorphem Siliziumkarbid/Polykristall-Silizium, die mit einem geschnittenen Polykristallsubstrat versehen ist.

### Beispiel 3

Es wurde eine pin-Übergang-Solarzelle des in Fig. 1 gezeigten Aufbaus in derselben Weise wie im Beispiel 1 gefertigt. Insbesondere wurde auf einem Mo-Substrat ein polykristallines Silizium abgelagert, worauf sich ein Aufbringen eines Phosphorglases an der Oberfläche des Polykristall-Siliziums anschloß, und es wurde eine Diffusion einer Verunreinigung ausgeführt. Unter Verwendung einer wäßrigen HF-Lösung wurde das Phosphorglas entfernt. Dann wurde anstelle der  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche des Polykristall-Siliziums eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht mit einer Dicke von  $1000 \text{ \AA}$  unter Verwendung einer herkömmlichen Niederdruck-CVD-Vorrichtung ausgebildet. Das resultierende Produkt wurde dann einer Temperbehandlung bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $3 \text{ h}$  ausgesetzt, um dadurch abnormale Kristallkörner zu züchten. Auf diese Weise wurde eine erste Polykristall-Siliziumschicht mit etwa  $3,2 \text{ }\mu\text{m}$  in der Kristallkorngröße gebildet.

Beabstandete quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge  $a = 1,2 \text{ }\mu\text{m}$  wurden regelmäßig mit einem Abstand  $b = 100 \text{ }\mu\text{m}$  an der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht hergestellt, woran sich ein selektives Kristallwachstum unter den in Tabelle 7 gezeigten Bedingungen und unter Verwendung der in Fig. 13 gezeigten Niederdruck-CVD-Vorrichtung anschloß, so daß als eine zweite Polykristall-Siliziumschicht eine ununterbrochene Poly-

kristall-Silizium-Dünnschicht einer großen Kristallkorngröße gebildet wurde. In diesem Fall wurde während des selektiven Kristallwachstums unter den in der Tabelle 7 gezeigten Bedingungen die resultierende Schicht mit einer Verunreinigung in einer geringen Menge dotiert. Als das eine Verunreinigung vermittelnde Ausgangsgas wurde  $\text{PH}_3$  verwendet, und sein Strömungsverhältnis zu  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  als das Ausgangsgas wurde mit  $\text{PH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 2 \cdot 10^{-6}$  festgesetzt. Sowohl die Kristallkorngröße als auch die Dicke der resultierenden Silizium-Dünnschicht betrugen etwa 90  $\mu\text{m}$ .

Um die  $\text{p}^+$ -Schicht auszubilden, wurde ein Al-Film im Vakuum auf die Fläche des Siliziums von großer Kristallkorngröße aufgedampft, woran sich ein Aussetzen des resultierenden Produkts gegenüber einer rapiden thermischen Temperbehandlung anschloß. In diesem Fall betrug die Dicke des Al-Films 600 Å, und die rapide thermische Temperbehandlung wurde bei 800 °C für 15 Sekunden durchgeführt.

Auf der  $\text{p}^+$ -Schicht wurde ein transparenter sowie leitfähiger ITO-Film mit einer Dicke von etwa 1000 Å, der imstande ist, auch als eine Reflexion verhindernder Film zu dienen, mittels der Elektronenstrahl-Verdampfungstechnik ausgebildet, und darauf wurde eine Cr-Auffangelektrode mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  mittels der Vakuum-Verdampfungs-technik gefertigt.

Auf diese Weise wurde eine pin-Übergang-Solarzelle erhalten. Deren I-V-Kennwerte wurden unter Einstrahlung von AM 1,5-Licht bewertet. Als Ergebnis wurden 0,7 V für die Leerlaufspannung 28  $\text{mA}/\text{cm}^2$  für den Kurzschlußstrom und 0,67 für den Füllfaktor sowie ein hoher Umwandlungswirkungsgrad von 8,8 % mit Bezug zu 0,16  $\text{cm}^2$  Zellenfläche erhalten.

Beispiel 4

Es wurde eine pin-Übergang-Solarzelle mit dem in Fig. 1 gezeigten Aufbau in der gleichen Weise wie zu den Beispielen 1 bis 3 hergestellt. Auf einem Cr-Substrat wurde polykristallines Silizium mit einer Dicke von  $0,4 \mu\text{m}$  durch thermische Zersetzung von  $\text{SiH}_4$  bei  $630^\circ\text{C}$  unter Verwendung der in Fig. 13 gezeigten Niederdruck-CVD-Vorrichtung niedergeschlagen. In die Oberfläche des Polykristall-Siliziums wurde unter den Bedingungen von  $20 \text{ KeV}$  an Implantationsenergie und  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  an Tauchmenge B mittels der Ionenimplantationstechnik implantiert, so daß die Verunreinigungskonzentration einen Wert von  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erreichte.

Dann wurde unter Verwendung einer herkömmlichen Atmosphärendruck-CVD-Vorrichtung eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von  $800 \text{ \AA}$  aufgebracht, worauf das resultierende Produkt einer Temperbehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$  für  $5 \text{ h}$  ausgesetzt wurde, um innerhalb des Polykristall-Siliziums abnormale Kristallkörner zu züchten,<sup>5</sup> so daß eine erste Polykristall-Siliziumschicht gebildet wurde.

Anschließend wurden beabstandete quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge  $a = 1,2 \mu\text{m}$  regelmäßig mit einem Abstand von  $b = 50 \mu\text{m}$  an der  $\text{SiO}_2$ -Schicht hergestellt, woran sich unter den in der Tabelle 4 gezeigten Bedingungen die Durchführung eines selektiven Kristallwachstums mittels der Niederdruck-CVD-Technik anschloß, so daß als eine zweite Polykristall-Siliziumschicht von großer Kristallkorngröße eine Dünnschicht gebildet wurde. Hierauf wurde P in die Oberfläche der Polykristall-Siliziumschicht von großer Kristallkorngröße unter den Bedingungen von  $50 \text{ KeV}$  sowie  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  mittels der Ionenimplantationstechnik implantiert, worauf das resultierende Pro-

dukt einer Temperbehandlung bei 800 °C für 30 min unterworfen wurde, um dadurch eine Schicht eines  $n^+$ -Typs zu erzeugen.

Schließlich wurden in derselben Weise wie im Beispiel 4 ein ITO-Film sowie eine Auffangelektrode ausgestaltet. Damit waren die Prozesse zur Erzeugung einer Solarzelle abgeschlossen.

Für die pin-Übergang-Solarzelle, die auf diese Weise erhalten wurde, wurden ihre I-V-Kennwerte unter Einstrahlung eines AM 1,5-Lichts bewertet. Als Ergebnis wurden 0,46 V für die Leerlaufspannung, 26 mA/cm<sup>2</sup> für den Kurzschlußstrom und 0,69 für den Füllfaktor sowie 8,3 % für den Umwandlungswirkungsgrad mit Bezug auf eine Zellenfläche von 0,16 cm<sup>2</sup> erhalten.

Wie sich aus den obigen Ausführungen der Beschreibung deutlich ergibt, kann gemäß der vorliegenden Erfindung eine erwünschte, für eine Massenproduktion geeignete Solarzelle leistungsfähig erzeugt werden, da es möglich ist, eine Polykristall-Siliziumschicht von hoher Qualität an einem Metallsubstrat unter Verwendung einer Polykristall-Siliziumschicht einer kleinen Kristallkorngröße und unter Ausbildung einer Polykristall-Siliziumschicht einer großen Kristallkorngröße an der Polykristall-Siliziumschicht einer kleinen Kristallkorngröße, die als ein Kristallkeim dient, zu bilden.

Die Erfindung offenbart ein Verfahren zur leistungsfähigen Erzeugung einer kostengünstigen Solarzelle unter Verwendung eines Metallsubstrats und Aufwachsen einer Polykristall-Halbleiterschicht einer großen Kristallkorngröße. Ferner offenbart die Erfindung ein Verfahren zur leistungs-

4193392

- 38 -

fähigen Erzeugung einer kostengünstigen Solarzelle von hoher Qualität durch Ausbilden einer Polykristall-Halbleiterschicht einer großen Kristallkorngröße und mit einer verminderten Fehlstellendichte in den Korngrenzen an einer Polykristall-Halbleiterschicht einer kleinen Kristallkorngröße, die als ein Kristallkeim dient.

Gemäß der Erfindung ist somit die Möglichkeit gegeben, eine hochqualitative Polykristall-Solarzelle an einem Metallsubstrat auszubilden, und deswegen besteht die Möglichkeit, eine Solarzelle von hoher Qualität in einer Massenproduktion bei verminderten Herstellungskosten gewerblich zu verwerten.



4193392

- 39 -

Tabelle 1

Gasdurchsatzmenge ( /min)	Substrat- temperatur ( °C )	Druck ( hPa )	Wachstums- dauer ( min )
SiH <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> /HC. 2 /  H <sub>2</sub> =0.53/2.0/100	1030	106,66 (80 Torr)	20

Tabelle 2

<u>a</u> ( μ m )	1.2	2	4
Facettenanteil (%)	96.4	93.1	84.6

4193392

- 40 -

Tabelle 3

Gas	Temperatur	Zeit
$N_2$ 2.0 $\ell / \min$ $O_2$ 0.125 $\ell / \min$ $POC \ell$ 80 $mg / \min$	950 °C	13 min

Tabelle 4

Gasdurchsatzmenge ( $\ell / \min$ )	Substrat- temperatur (°C)	Druck (hPa)	Wachstums- dauer (min)
$SiH_2C \ell_2 / HC \ell / H_2 =$  0.53/2.0/100 ↓ 0.53/1.6/100 ↓ 0.53/2.0/100 ↓ 0.53/0.5/100	  950 ↓ 950 ↓ 1060 ↓ 1060	  133,32 ↓ 133,32 ↓ 133,32 ↓ 133,32	  20 ↓ 40 ↓ 90 ↓ 10

4193392

- 41 -

Tabelle 5

Polykristallschicht von kleiner Kristallkorngröße	Eine Änderung auf der Basis des Durch- schnittswerts
verwendet	$\pm 6\%$
nicht verwendet	nicht weniger als $\pm 90\%$

Tabelle 6

Gasdurchsatzmenge	Substrat- temperatur	Druck	Entlade- leistung
$\text{SiH}_4/\text{CH}_4 = 0,8 \text{ cm}^3 /$ $0,2 \text{ cm}^3$ $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 1,5 \times 10^{-2}$	350 °C	66,66 Pa (0,5 Torr)	8 W

Tabelle 7

Gasdurchsatzmenge ( $\ell / \text{min}$ )	Substrat- temperatur (°C)	Druck (hPa)	Wachstums- dauer (min)
$\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_2/\text{HC}_2\text{H}_2/\text{H}_2 =$ 0.53/2.0/100 ↓	950 ↓	133,32 ↓	20 ↓
0.53/1.6/100 ↓	950 ↓	133,32 ↓	50 ↓
0.53/2.0/100 ↓	1060 ↓	133,32 ↓	130 ↓
0.53/0.5/100	1060	133,32	30

**TIEDTKE — BÜHLING — KINNE & PARTNER**

Tiedtke-Bühling-Kinne &amp; Partner, 8000 München, POB 20 24 03

**4193392**

Patentanwälte  
 Vertreter beim EPA  
 Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
 Dipl.-Chem. G. Bühling  
 Dipl.-Ing. R. Kinne  
 Dipl.-Ing. P. Grupe  
 Dipl.-Ing. B. Pellmann  
 Dipl.-Ing. K. Grams

Bavariaring 4,  
 POB 20 24 03  
 D-8000 München 2

26. August 1992  
 P 41 93 392.3  
 DE 13014  
 / case FPO-290/DE

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur leistungsfähigen Erzeugung einer billigen Solarzelle unter Verwendung eines Metallsubstrats und Aufwachsens einer Polykristall-Halbleiterschicht einer großen Kristallkorngröße offenbart. Ferner wird ein Verfahren zur leistungsfähigen Erzeugung einer hochqualitativen und kostengünstigen Solarzelle beschrieben, indem eine Polykristall-Halbleiterschicht einer großen Kristallkorngröße und mit einer verminderten Fehlstellendichte in den Korngrenzen auf einer Polykristall-Halbleiterschicht einer kleinen Kristallkorngröße, die als ein Kristallkeim dient, ausgebildet wird.

Telefon: 0 89-53 96 53  
 Telex: 5-24 845 tipat  
 Telefax: 0 89-53 73 77

Dresdner Bank (München) Kto. 3939 844 (BLZ 700 800 00)  
 Deutsche Bank (München) Kto. 286 1060 (BLZ 700 700 10)  
 Postgiroamt (München) Kto. 670-43-804 (BLZ 700 100 80)  
 THE DAI-ICHI KANGYO BANK, LIMITED (München)  
 Kto. 51042-33-007 (BLZ 700 207 00)

TIEDTKE — BÜHLING — KINNE & PARTNER

Tiedtke - Bühling - Kinne &amp; Partner, 8000 München, POB 20 24 03

**4 193 392**

Patentanwälte  
 Vertreter beim EPA  
 Dipl.-Ing. H. Tiedtke  
 Dipl.-Chem. G. Bühling  
 Dipl.-Ing. R. Kinne  
 Dipl.-Ing. P. Grupe  
 Dipl.-Ing. B. Pellmann  
 Dipl.-Ing. K. Grams

Bavariaring 4,  
 POB 20 24 03  
 D-8000 München 2

26. August 1992

P 41 93 392.3

DE 13014

/ case FPO-290/DE

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, das die Schritte umfaßt:
  - Ausbilden einer Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht,
  - Einbauen einer Verunreinigung in diese Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht, um diese Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht mit der genannten Verunreinigung zu übersättigen,
  - Ausbilden einer Isolierschicht auf der erwähnten Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht,
  - Unterwerfen der erwähnten Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht unter eine Temperbehandlung, um Kristallkörner der erwähnten Nicht-Einkristall-Halbleiterschicht zu vergrößern, so daß eine Polykristall-Halbleiterschicht ausgestaltet wird,
  - Ausbilden einer Vielzahl von jeweils beabstandeten Bereichen mit einer Größe, die geringer als die mittlere Kristallkorngröße der genannten Polykristall-Halbleiterschicht an der besagten Isolierschicht ist, um die Oberfläche der Polykristall-Halbleiterschicht durch die Vielzahl der beabstandeten Bereiche freizulegen,

Telefon: 0 89-53 96 53

Telex: 5-24 845 tipat

Telefax: 0 89-53 73 77

Dresdner Bank (München) Kto. 3939 844 (BLZ 700 800 00)  
 Deutsche Bank (München) Kto. 288 1060 (BLZ 700 700 10)  
 Postgiroamt (München) Kto. 670-43-604 (BLZ 700 100 80)  
 THE DAICHI KANGYO BANK, LIMITED (München)  
 Kto. 51042-33-007 (BLZ 700 207 00)

4 193 392

- 44 -  
~~- 43 -~~

- Durchführen eines Kristallwachstums von jedem der beabstandeten Bereiche aus der Vielzahl dieser durch eine Dampfphasen-Kristallwachstumsmethode, um eine Überwachsung der über der besagten Isolierschicht gewachsenen Kristalle hervorzurufen, so daß eine Vielzahl von Halbleiter-Einkristallen mit einer Kristallkorngröße gebildet wird, die größer als die mittlere Kristallkorngröße der zuerst ausgebildeten Polykristall-Halbleiterschicht ist, und
  - Ausbilden einer Elektrode über der genannten Vielzahl von Halbleiter-Einkristallen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Kristallkorngröße der Vielzahl von Halbleiter-Einkristallen von 20  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  beträgt.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Kristallkorngröße der Polykristall-Halbleiterschicht von 1  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykristall-Halbleiterschicht eine Polykristall-Siliziumschicht ist, die Verunreinigungsatome in einer Menge von  $4 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$  oder darüber enthält.

— Leerseite —

~~54~~ 55

Nummer: DE 41 93 392 T1  
 Int. Cl. 5: H 01 L 31/0392  
 Veröffentlichungstag: 10. Dezember 1992

1/10

FIG. 1

4193392

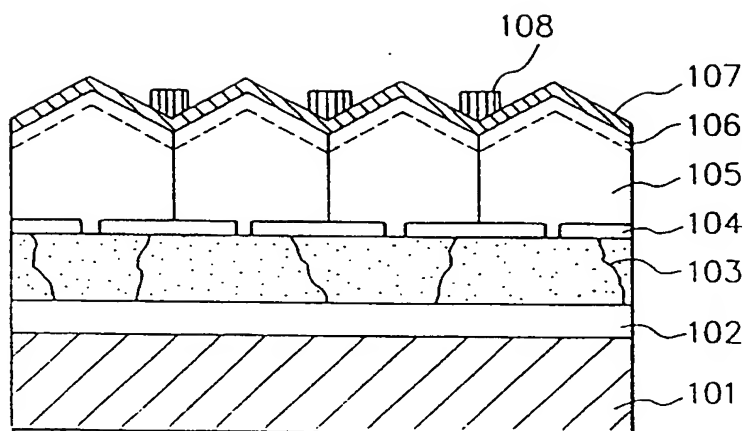


FIG. 2

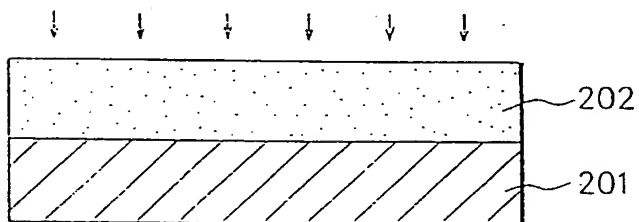
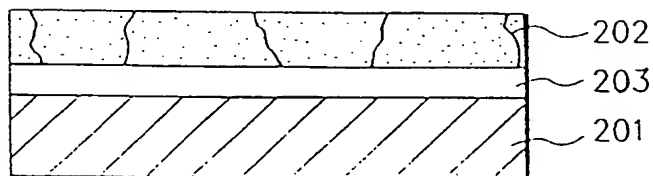


FIG. 3





~~45~~

46

FIG. 4

4193392

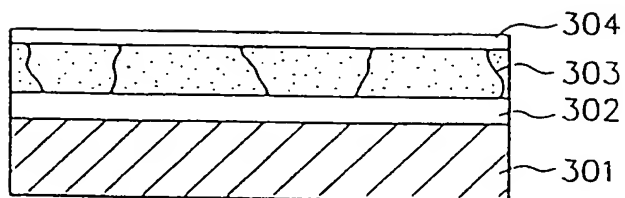


FIG. 5

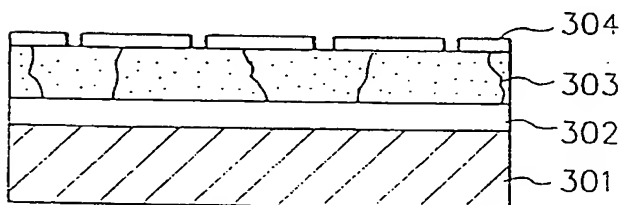


FIG. 6

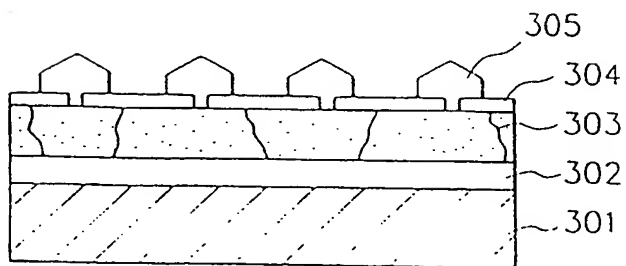


FIG. 7

4193392

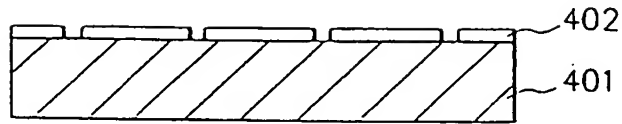


FIG. 8

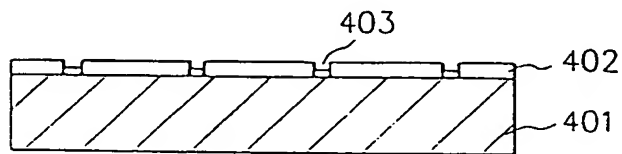


FIG. 9

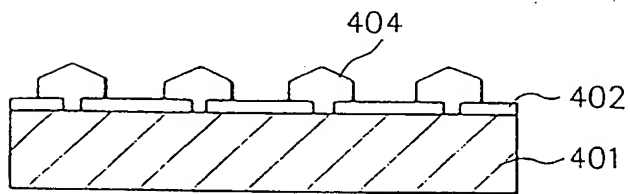


FIG. 10

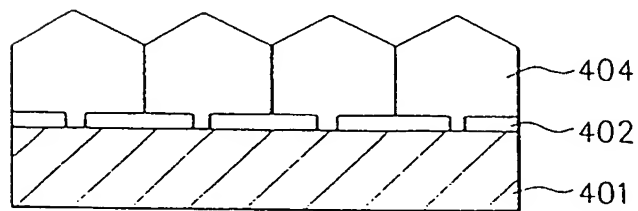


FIG. 11

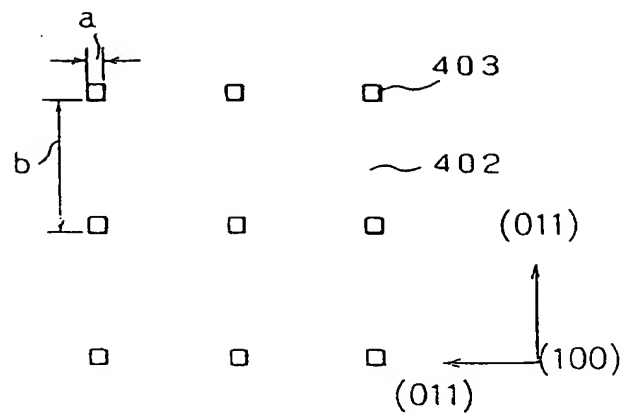
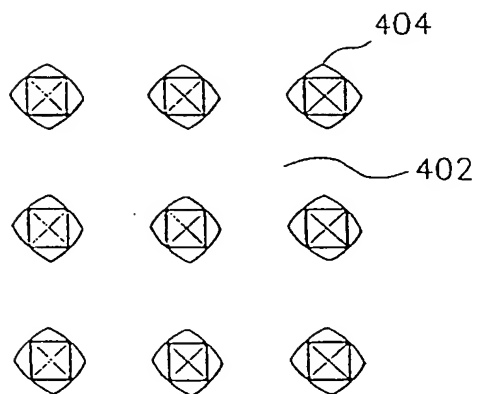
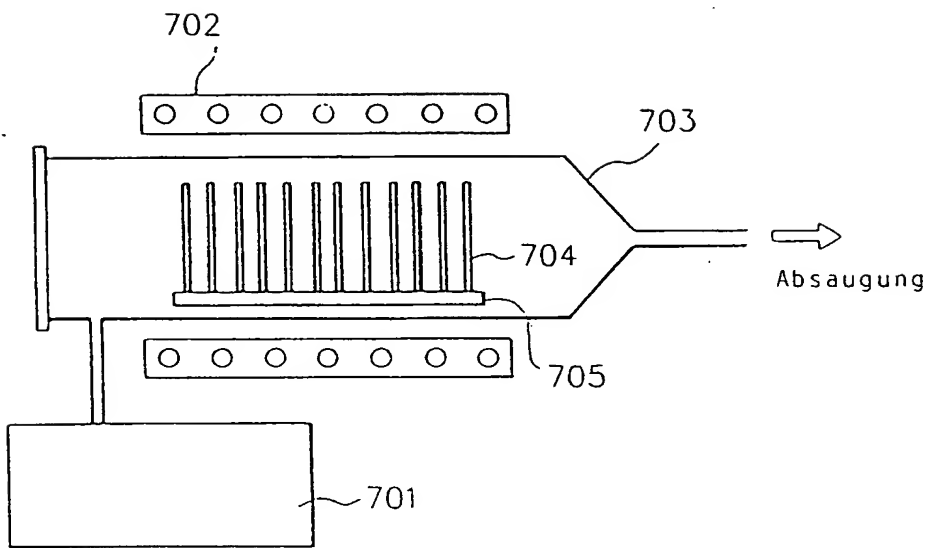


FIG. 12



4193392

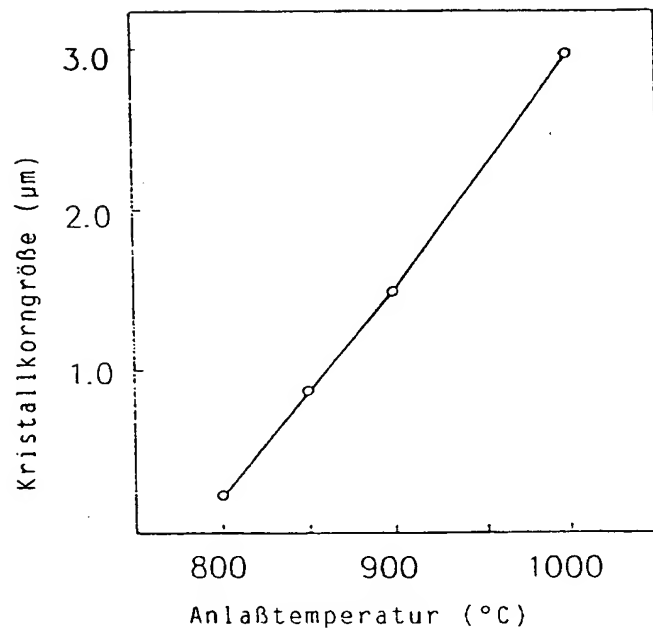
FIG. 13



~~49~~ 6/10  
50

4193392

FIG. 14



4193392

FIG. 15

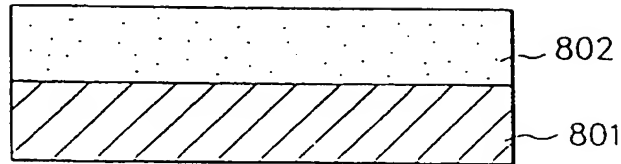


FIG. 16

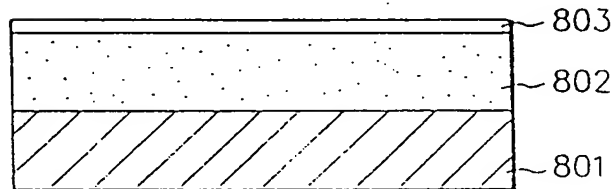


FIG. 17

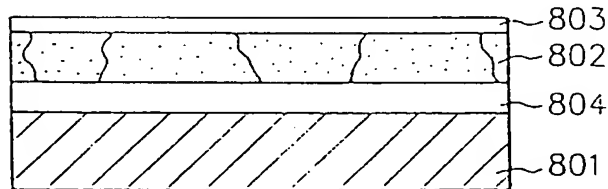
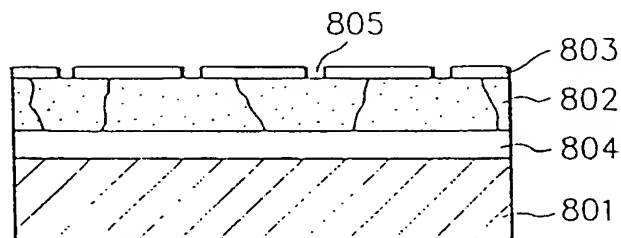


FIG. 18



52  
~~51~~

8/10

FIG. 19

4193392

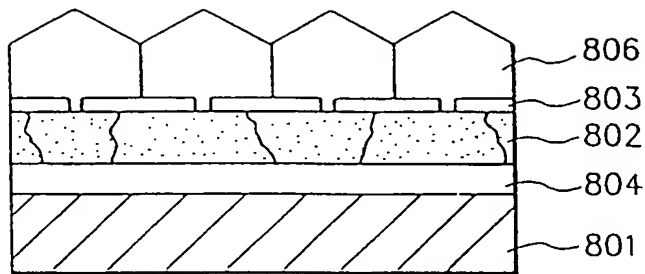


FIG. 20

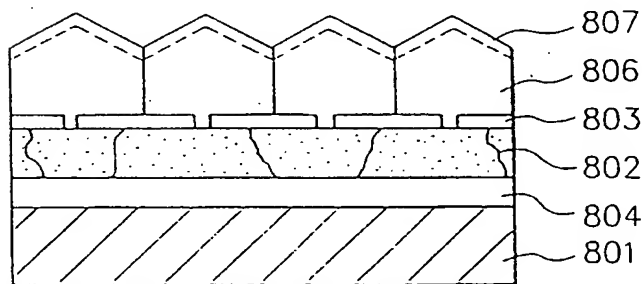
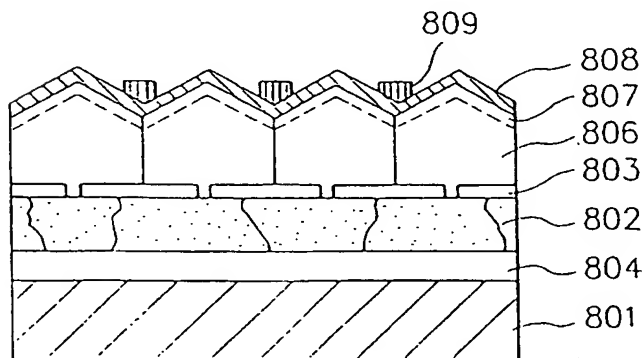


FIG. 21



53  
~~52~~

9/10

FIG. 22

4193392

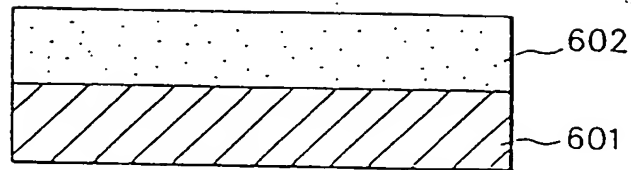


FIG. 23

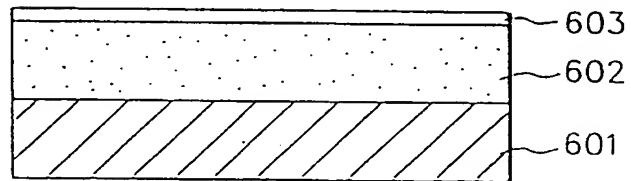


FIG. 24

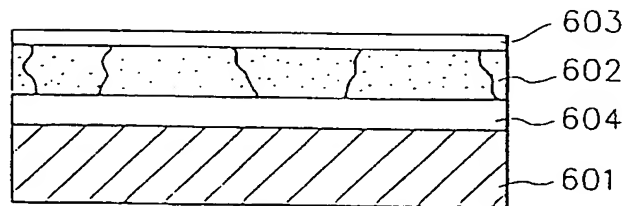


FIG. 25

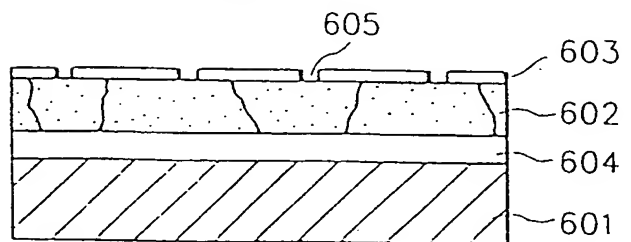




FIG. 26

4193392

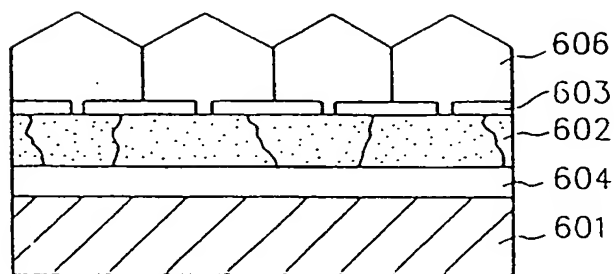


FIG. 27

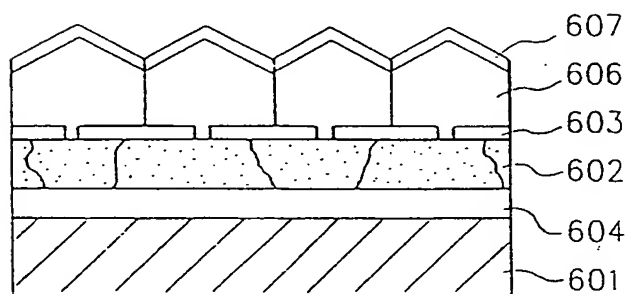


FIG. 28

